

PATENT  
CUSTOMER NO: 32425



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application of:  
Jean COTTERET  
Alain LAGRANGE

Serial No.: 10/735,258

Filed: December 12, 2003

For: DYEING COMPOSITION COMPRISING  
A CATIONIC TERTIARY PARA-  
PHENYLENEDIAMINE AND A  
PARTICULAR PEARLING OR  
OPACIFYING AGENT, PROCESSES  
AND USES

Group Art Unit: Unknown

Examiner: Unknown

Atty. Dkt. No.: LORE:013US

CERTIFICATE OF MAILING 37 C.F.R 1.8	
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service with sufficient postage as First Class Mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313- 1450, on the date below:	
July 27, 2004	Date
Mark B. Wilson	

**SUBMISSION OF FOREIGN PRIORITY DOCUMENT AND  
CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY PURSUANT TO 37 C.F.R. § 1.55**

**MS MISSING PARTS**  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Applicants respectfully claim priority to French Patent Application No. 02/15773, filed December 13, 2002, for the above-referenced application and submit herewith a certified copy of the French priority patent application.

THIS PAGE BLANK (USPS)

It is believed that no fee is due with this communication, however, should any fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 to 1.21 be required for any reason relating to the enclosed document, the Commissioner is authorized to deduct or credit said fees from or to Fulbright & Jaworski Deposit Account No. 50-1212/LORE:013US.

Respectfully submitted,



Mark B. Wilson  
Reg. No. 37,259  
Attorney for Applicants

FULBRIGHT & JAWORSKI L.L.P.  
600 Congress Avenue, Suite 2400  
Austin, Texas 78701  
(512) 474-5201

Date: July 27, 2004

THIS PAGE BLANK (USPTO,



10.735.258

07.30.04

12.15223  
INPI

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 31 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 C W / 01/93

13 DEC 2002

Réervé à l'INPI

REMBISE DES PIÈCES  
DATE : 75 INPI PARIS

LIEU : 0215773

N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI  
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE  
PAR L'INPI

13 DEC. 2002

Vos références pour ce dossier  
(facultatif) B02/3201 FR-SE OA 024301 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Bureau D.A. CASALONGA - JOSSE

8, avenue Percier  
75008 PARIS

## Confirmation d'un dépôt par télécopie

 N° attribué par l'INPI à la télécopie

## 2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire 

Demande de brevet initiale

ou demande de certificat d'utilité initiale

Transformation d'une demande de  
brevet européen Demande de brevet initialeN° Date N° N° Date 

## 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Composition tinctoriale comprenant une paraphénylénediamine tertiaire cationique et un agent nacrant ou opacifiant particulier, procédés et utilisations.

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ  
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date 

N°

Pays ou organisation

Date 

N°

Pays ou organisation

Date 

N°

 S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

## 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

 Personne morale Personne physiqueNom  
ou dénomination sociale

L'ORÉAL

Prénom

Société Anonyme

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile  
ou  
siège

Rue

14, rue Royale

Code postal et ville

[7 5 0 0 8] PARIS

Pays

FRANCE

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

 S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**
**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
**page 2/2**


13 DEC 2002

Réserve des Brevets

RENDEZ DES BREVETS

DATE

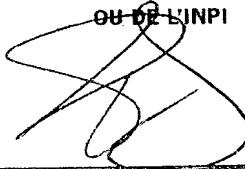
LIEU

0215773

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 6 W / 010831

<b>6 MANDATAIRE</b> (s'il y a lieu)		B 02/3201 FR-SE OA 02430	
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Bureau D.A. CASALONGA - JOSSE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	8, avenue Percier	
	Code postal et ville	75100 PARIS	
	Pays		
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR ET DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		 Axel CASALONGA, bm 921044 i Conseil en Propriété Industrielle	
		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

**COMPOSITION TINCTORIALE COMPRENANT UNE  
PARAPHÉNYLÈNEDIAMINE TERTIAIRE CATIONIQUE ET UN  
AGENT NACRANT OU OPACIFIANT PARTICULIER,  
PROCÉDÉS ET UTILISATIONS**

5

La présente demande a pour objet une composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu de teinture approprié au moins une paraphénylènediamine 10 tertiaire cationique contenant un noyau pyrrolidinique, et au moins un agent nacrant ou opacifiant particulier.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de cette composition pour la teinture des fibres kératiniques ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

15

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases 20 d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

25

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

30

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et 5 présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs tels que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire 10 permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui est en général différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé dans la demande de brevet WO 02/45675 15 d'utiliser des compositions de teintures d'oxydation des fibres kératiniques comprenant une paraphénylènediamine tertiaire cationique contenant un noyau pyrrolidinique.

Ces paraphénylènediamines tertiaires cationiques contenant un 20 noyau pyrrolidinique conduisent à des compositions qui présentent une innocuité généralement considérée comme meilleure que les compositions contenant des paraphénylènediamines classiques. Cependant les nuances obtenues lorsqu'on utilise ces compositions sont nettement moins puissantes et nettement plus sélectives, c'est-à-dire que les teintures obtenues présentent des variations de colorations 25 importantes en fonction du degré de sensibilisation des différents cheveux ou des différentes zones d'un même cheveu. La ténacité de ces nuances peut aussi varier fortement suivant le degré de sensibilisation. En outre, les colorations obtenues sont également souvent plus grises, c'est-à-dire moins chromatiques.

De manière surprenante et avantageuse, la Demanderesse vient 30 de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles compositions pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, capables de pallier les inconvénients cités ci-dessus et notamment de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques,

peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au sein d'une composition, au moins une paraphénylènediamine tertiaire cationique contenant un noyau pyrrolidinique et au moins un agent nacrant ou opacifiant particulier.

5 En outre, ces compositions présentent un bon profil toxicologique.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture mettant en œuvre cette composition ainsi qu'un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture.

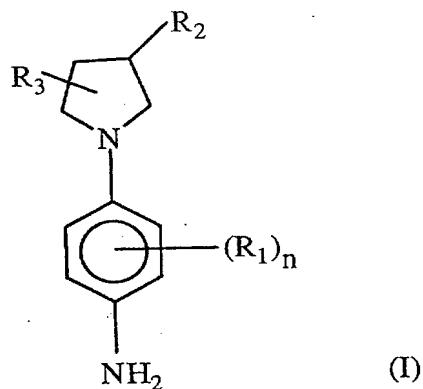
10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition de la présente invention pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

15 La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration de fibres kératiniques chromatique, très puissante, peu sélective et tenace, en particulier à la lumière, tout en évitant la dégradation de ces fibres.

Au sens de la présente invention, on entend par paraphénylènediamine tertiaire cationique contenant un noyau pyrrolidinique, une paraphénylènediamine possédant un groupement NH<sub>2</sub> et en para de celui-ci une fonction amine di-substituée dont les 20 substitutions forment avec l'atome d'azote un noyau pyrrolidinique, la molécule possédant au moins un atome d'azote quaternisé.

25 Dans le cadre de la présente invention, on entend par alkyle, des radicaux linéaires ou ramifiés par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, butyle, etc. Un radical alcoxy est un radical alk-O, le radical alkyle ayant la définition donnée ci dessus. Halogène désigne de préférence Cl, Br, I, F.

30 Parmi les paraphénylènediamines tertiaires cationiques contenant un noyau pyrrolidinique utilisables dans la composition selon la présente invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition



dans laquelle

- n varie de 0 à 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2
- 5 alors les radicaux  $R_1$  peuvent être identiques ou différents,
- $R_1$  représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_6$ , aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, la chaîne pouvant contenir un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre ou un groupement  $SO_2$ , et pouvant être substituée par un ou
- 10 plusieurs radicaux hydroxy ou amino ; un radical onium Z, le radical  $R_1$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ,

$R_2$  représente un radical onium Z ou un radical  $-X-C=NR_8-NR_9R_{10}$  et dans lequel X représente un atome d'oxygène ou un radical  $-NR_{11}$  et

15  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$  représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_3$  représente un atome d'hydrogène ou un radical hydroxy.

Onium désigne un radical quaternaire d'une base azotée.

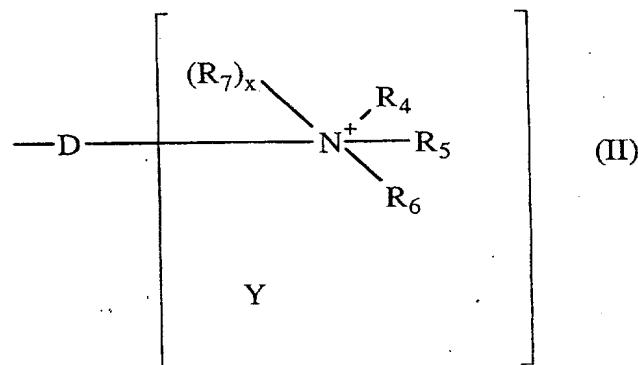
20 A titre d'exemple,  $R_1$  peut être un atome de chlore, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-

aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2- diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthyoxy.

En particulier, n est égal à 0.

Dans la formule (I), lorsque n est égal à 1, R1 est de préférence un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO<sub>2</sub>, le radical R<sub>1</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso. De préférence, R1 est choisi parmi le chlore, le brome, les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. A titre d'exemple, R1 est choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy.

Le radical R<sub>2</sub> de la formule (I) est selon un mode de réalisation particulier le radical onium Z correspondant à la formule (II)



20

dans laquelle

- D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée

par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou amino, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;

• R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, pris séparément, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; ou

• R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle azétidine, un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyl, un radical thio (-SH), un radical thioalkyle (-R-SH) en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino mono ou disubstitué par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;

• R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical

carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ;

5 •  $x$  est 0 ou 1,

10 - lorsque  $x = 0$ , alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux  $R_4$  à  $R_6$ ,

- lorsque  $x = 1$ , alors deux des radicaux  $R_4$  à  $R_6$  forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 4, 5, 6 ou 7 chaînons et D est lié à un atome de carbone du cycle saturé;

15 •  $Y$  est un contre ion.

Dans la formule (II), lorsque  $x$  est égal à 0, alors  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  séparément sont choisis de préférence parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical amidoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ , ou  $R_4$  avec  $R_5$  forment ensemble un cycle azétidine, un cycle pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine,  $R_6$  étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical 20 aminoalkyle mono ou disubstitué par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )

25 aminoalkyle mono ou disubstitué par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )

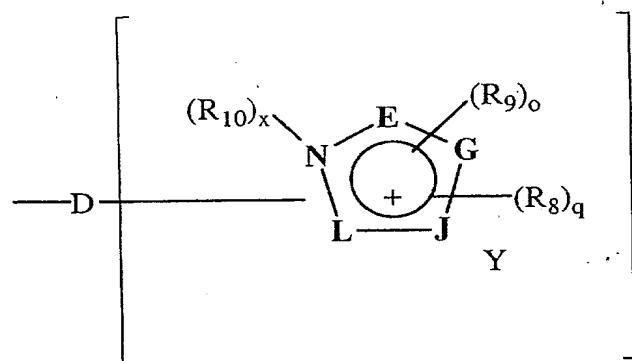
$C_6$ )carbonyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ .

Lorsque  $x$  est égal à 1, alors  $R_7$  est de préférence choisi parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ;  $R_4$  avec  $R_5$  ensemble forment un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine,  $R_6$  étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$ .

Dans la formule (II),  $D$  est de préférence une simple liaison ou une chaîne alkylène pouvant être substituée.

Lorsque le radical  $R_2$  correspond à la formule (II), il est de préférence un radical trialkylammonium dont les radicaux alkyles peuvent être substitués.

Selon un deuxième mode de réalisation, le radical  $R_2$  représente le radical onium  $Z$  correspondant à la formule (III)



(III)

dans laquelle

- 5         •  $D$  est une simple liaison ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_{14}$ , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en  $C_1-C_6$  ou amino, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone;
- 10         • les sommets  $E$ ,  $G$ ,  $J$ ,  $L$ , identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrrolique, pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- 15         •  $q$  est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus ;
- $o$  est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclus ;
- $q+o$  est un nombre entier compris entre 0 et 4 ;
- 20         • les radicaux  $R_8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en  $C_1-$

C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; étant entendu que les radicaux R<sub>8</sub> sont portés par un atome de carbone,

5 • les radicaux R<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle ; étant entendu que les radicaux R<sub>9</sub> sont portés par un azote,

10 • R<sub>10</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est substituée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

15 20 un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

25 • x est 0 ou 1

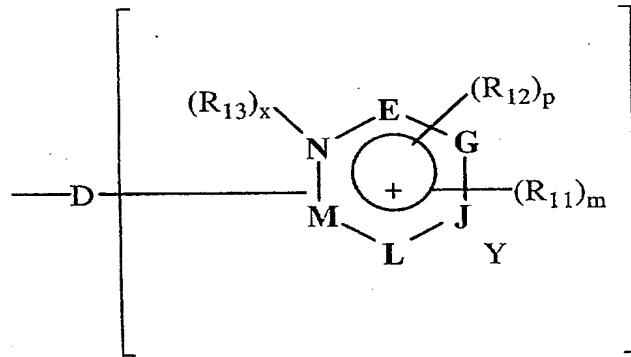
- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
- Y est un contre-ion.

5 Les sommets E, G, J et L forment de préférence un cycle imidazolique.

Parmi les radicaux  $R_2$  de formules (III), on préfère les radicaux dans lesquels x est égal à 0, D est une simple liaison ou une chaîne alkylène pouvant être substituée.

10 Selon un troisième mode de réalisation,  $R_2$  représente le radical onium Z correspondant à la formule (IV)



(IV)

dans laquelle :

- 15 • D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_{14}$ , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en  $C_1-C_6$  ou amino, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone;
- 20 • les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour

former un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques ;

- p est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclus ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclus ;
- 5       • p+m est un nombre entier compris entre 0 et 5 ;
- les radicaux  $R_{11}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en  $C_1-C_6$ , un radical thio, un radical thioalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio, un radical amino, un radical amino substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ou un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ ; étant entendu que les radicaux  $R_{11}$  sont portés par un atome de carbone,
- les radicaux  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alcoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical benzyle ; étant entendu que les radicaux  $R_{12}$  sont portés par un azote,
- 20       •  $R_{13}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical

carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical  $N$ -alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ;

- 5 •  $x$  est 0 ou 1
  - lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
  - 10 - lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
  - Y représente un contre ion.

De préférence, les sommets E, G, J, L et M forment avec l'azote du cycle un cycle pyridinique et pyrimidinique.

15 Lorsque  $x$  est égal à 0 alors  $R_{11}$  est de préférence choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_6$ , un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical amido, un radical alkylcarbonyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical amino, 20 un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ou un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  et  $R_{12}$  est choisi parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical carbamylalkyle  $C_1$ - $C_6$ .

25 Lorsque  $x$  est égal à 1,  $R_{13}$  est de préférence choisi parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ ,

un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, un radical amido ou un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ;  $R_{11}$  est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_6$ , un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical amido, un radical alkylcarbonyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle ; et  $R_{12}$  est choisi parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical carbamylalkyle  $C_1$ - $C_6$ .

De préférence,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  sont des radicaux alkyles pouvant être substitués.

Le radical  $R_2$  peut aussi représenter un radical onium de formule



où  $X$  représente un atome d'oxygène ou un radical  $-NR_{14}$ ,  $R_{14}$  représentant un hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical hydroxyalkyle.

Dans le cadre de l'invention,  $R_2$  peut aussi représenter un radical guanidine de formule  $-X-C=NR_{15}-NR_{16}R_{17}$ ,  $X$  représente un atome d'oxygène ou un radical  $-NR_{18}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$  représentant un hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical hydroxyalkyle. Selon un mode de réalisation particulier,  $X$  est  $-NR_{18}$ ,  $R_{15}$  est un

hydrogène,  $R_{16}$  et  $R_{17}$  sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle, de préférence méthyle.

Le  $pK_a$  du radical guanidine  $R_2$  est en général tel que ce substituant est présent sous forme cationique ( $=NR_8H^+$ ) dans les 5 conditions classiques de teinture des cheveux par oxydation.

Dans le cadre de l'invention, le contre ion peut être issu d'un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, le fluor ou l'iode, d'un hydroxyde, d'un citrate, d'un succinate, d'un tartrate, d'un lactate, d'un tosylate, d'un mésylate, d'un benzènesulfonate, d'un acétate, d'un 10 hydrogènesulfate ou d'un alkylsulfate en  $C_1-C_6$  tel que par exemple le méthylsulfate, ou l'éthylsulfate.

Dans le cadre de la présente demande, on utilise de manière préférée les paraphénylènediamines tertiaires cationiques contenant un noyau pyrrolidinique décrites ci-dessus et pour lesquelles  $R_2$  est de 15 formule II ou III. De manière encore plus préférée on utilise les paraphénylènediamines tertiaires cationiques contenant un noyau pyrrolidinique décrites ci-dessus pour lesquelles  $R_2$  est de formule II ou de formule III, avec  $x=0$  et pour lesquelles  $n=0$ .

A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer :

Formule	Nomenclature	Formule	Nomenclature
	[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-trimethyl-ammonium; chlorure (1)		[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradécyl-ammonium; bromure (2)
	N'-[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-dimethyl-guanidine (3)		N-[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine (4)
	3-[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-i um; chlorure (5)		[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-2-hydroxyethyl-dimethylammonium; chlorure (6)
	[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-triméthylsilylpropyl)-ammonium ; chlorure (7)		[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-(-triméthylammonium-hexyl)-diméthylammonium; dichlorure (8)
	[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-oxophosphorylcholine (9)		{2-[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-triméthylammonium; chlorure (10)

	1-[2-[1-(4-Aminophenyl)pyrrolidin-3-yloxy]ethyl]-1-methylpyrrolidinium; chlorure (11)		3-[3-[1-(4-Aminophenyl)pyrrolidin-3-yloxy]propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium ; chlorure (12)
	1-[2-[1-(4-Aminophenyl)pyrrolidin-3-yloxy]ethyl]-1-methylpiperidinium; chlorure (13)		3-[3-[1-(5-trimethylsilyl)ethyl-4-Amino-3-trimethylsilyl]pyrrolidin-3-yloxy]propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium ; chlorure (14)
	[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure (15)		[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradecyl-ammonium; chlorure (16)
	N'-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)pyrrolidin-3-yl]-N,N-diméthyl-guanidine (17)		N-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)pyrrolidin-3-yl]-guanidine (18)
	3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure (19)		[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium chloride (20)

	[1-(4-Amino-3-méthyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-triméthylsilylanyl-propyl ammonium ; chlorure (21)		[1-(4-Amino-3-méthyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-(-triméthylammonium-hexyl)-diméthyl-ammonium dichlorure (22)
	[1-(4-Amino-3-méthyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-oxophosphorylcholine (23)		{2-[1-(4-Amino-3-méthyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-triméthyl-ammonium; chlorure (24)
	1-{2-[1-(4-Amino-3-méthyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-1-méthyl-pyrrolidinium ; chlorure (25)		3-{3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yloxy]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure (26)
	1-{2-[1-(4-Amino-3-méthyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-1-méthyl-piperidinium; chlorure (27)		[1-(4-Amino-3-triméthylsilylanylethyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure (28)
	3-[1-(4-Amino-3-triméthylsilylanylethyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-um; chlorure (29)		3-{3-[1-(4-Amino-3-triméthylsilylanylethyl-phenyl)-pyrrolidin-3-yloxy]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure (30)

	[1-(5-trimethylsilyl-4-amino-3-trimethylsilyl-1-phenyl-3-yl)-1-methyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure (31)]		[3-[1-(5-trimethylsilyl-4-amino-3-trimethylsilyl-1-phenyl-3-yl)-1-methyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure (32)]
	[1'-(4-Amino-phenyl)-1-methyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-ium; chlorure (33)]		[1'-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-1-methyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-ium; chlorure (34)]
	[3-{[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-ylcarbamoyl]-methyl}-1-methyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure (35)]		[3-{[1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ylcarbamoyl]-methyl}-1-methyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure (36)]
	[3-[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-trimethylsilylpropyl)-3H-imidazol-1-ium; chlorure (37)]		[3-[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-trimethylsilylpropyl)-3H-imidazol-1-ium; chlorure (38)]
	[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-ethyldimethyl-ammonium; chlorure (39)]		[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-ethyldimethyl-ammonium; iodure (40)]

	[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldimethylammonium ; iodure, (41)		[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldimethylammonium ; bromure (42)
	[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldimethylammonium ; méthosulfate (43)		[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-butyldimethylammonium; iodure (44)
	[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-pentyldimethylammonium ; iodure (45)		[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-hexyldimethylammonium; iodure (46)
	[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-heptyldimethylammonium ; iodure (47)		[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-octyldimethylammonium ; iodure (48)
	[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-dectyldimethylammonium ; iodure (49)		[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-hexadectyldimethylammonium ; iodure (50)
	[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyethyl dimethylammonium ; chlorure (51)		[1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyethyl dimethylammonium ; iodure (52)

- Les dérivés de formule I utilisés de manière préférée sont les :
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure ;  
 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradécy1-  
 ammonium; bromure ;  
 5 N'-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-diméthyl-guanidine  
 N-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine  
 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-  
 1-ium; chlorure ;  
 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-  
 10 diméthyl-ammonium; chlorure  
 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-  
 triméthylsilanyl-propyl)-ammonium ; chlorure ;  
 [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-  
 ammonium; chlorure  
 15 [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-  
 tetradecyl-ammonium; chlorure  
 N'-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-  
 diméthyl-guanidine  
 N-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine  
 20 3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-  
 imidazol-1-ium; chlorure  
 [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-  
 ethyl)-diméthyl-ammonium chlorure  
 [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-  
 25 triméthylsilanyl-propyl ammonium ; chlorure  
 1'-(4-Amino-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-ium;  
 chlorure  
 1'-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-  
 ium; chlorure  
 30 3-{{[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]carbamoyl]-méthyl}-1-  
 méthyl-3H-imidazol-1-ium ; chlorure  
 3-{{[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]carbamoyl]-  
 méthyl}-1-méthyl-3H- imidazol-1-ium ; chlorure

- 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-i um ; chlorure
- 3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-i um ; chlorure
- 5 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthylammonium ; chlorure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthylammonium ; iodure,
- 10 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthylammonium ; bromure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthylammonium ; méthosulfate
- 15 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-butyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-pentyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexyldiméthylammonium ; iodure
- 20 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-heptyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-octyldiméthylammonium ; iodure
- 25 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-décyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexadécyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthylammonium ; chlorure
- 30 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthylammonium ; iodure.

- Plus préférablement on utilisera les composés :
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium;  
chlorure
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradécyl-  
5 ammonium; bromure
- N'-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-diméthyl-  
guanidine
- N-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine
- 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-  
10 1-ium; chlorure
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-  
diméthyl-ammonium; chlorure
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-  
triméthylsilanyl-propyl)-ammonium ; chlorure
- 15 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(-triméthylammonium-  
hexyl)-diméthyl-ammonium; dichlorure
- 1'- (4-Amino-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-ium;  
chlorure
- 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-triméthylsilanyl-  
20 propyl)-3H-imidazol-1-ium ; chlorure
- 3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-  
triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-ium ; chlorure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthyl-  
ammonium ; chlorure
- 25 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
ammonium ; iodure,
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
30 ammonium ; bromure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
ammonium ; méthosulfate
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-butyldiméthyl-  
ammonium ; iodure

- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-pentyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexyldiméthylammonium ; iodure
- 5 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-heptyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-octyldiméthylammonium ; iodure
- 10 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-décyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexadécyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthylammonium ; chlorure
- 15 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthylammonium ; iodure
- Encore plus préférablement, on utilisera les composés suivants :
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium;
- 20 chlorure
- 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium; chlorure
- 25 1'-(4-Amino-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-ium; chlorure, et tout particulièrement les
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium;
- chlorure, et
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium; chlorure.
- 30 Le contre ion n'est pas critique quant au résultat de l'invention, tout composé similaire aux composés préférés décrits ci-dessus mais avec un contre ion différent, fait partie intégrante des composés préférés.

Le ou les paraphénylènediamines tertiaires cationiques contenant un noyau pyrrolidinique représentent de 0,001% à 10% et de préférence de 0,005 % à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Les composés de formule (I) peuvent être synthétisés selon des méthodes connues et notamment décrites dans la demande WO02/45675.

10 Les agents utilisables dans les compositions selon la présente demande à titre d'agents nacrants ou opacifiants sont choisis parmi les oxydes de titane non enrobés, les oxydes de titane enrobés, les mica titanes et les micas.

15 Les oxydes de titane utilisables dans les compositions selon la présente demande présentent généralement une granulométrie comprise entre 2 et 500 nanomètres, de préférence entre 2 et 300 nanomètres et de manière encore préférée entre 2 et 50 nanomètres.

Parmi les oxydes de titane non enrobés utilisables dans les compositions selon la présente demande, on compte :

les oxydes de titane non enrobés en poudre :

20 - BAYERTITAN et DIOXYDE DE TITANE A proposés par la société BAYER,  
- 70110 CARDRE UF TIO2 proposé par la société CARDRE,  
les oxydes de titane non enrobés en dispersion aqueuse à 10%,  
20% ou 30% en poids d'oxyde de titane par rapport au poids total de la dispersion aqueuse et de granulométrie égale à 15, 20 ou 60  
25 nanomètres :

- SUNVEIL 1010, SUNVEIL 1020, SUNVEIL 1030,  
SUNVEIL 2020, SUNVEIL 2030, SUNVEIL 6010,  
SUNVEIL 6030 proposés par la société CATALYSTS &  
CHEMICALS,  
- MICRO TITANIUM DIOXIDE-USP GRADE proposé par la  
30 société COLOR TECHNIQUES.

Parmi les oxydes de titane enrobés utilisables dans les compositions selon la présente demande, on compte :

- les oxydes de titane enrobés de polydiméthylsiloxane (CARDRE ULTRAFINE TITANIUM OXIDE AS proposé par la société CARDRE),
- les oxydes de titane enrobés de polyméthylhydrogénosiloxane (oxyde de titane non traité enrobé de polyméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale Cosmetic White SA-C47-051-10 par la société MYOSHI)
- les oxydes de titane enrobés de perfluoro polyméthylisopröpylether (CARDRE MICA FHC 70173 OU 70170 CARDRE UF TIO2 FHC proposés par la société CARDRE)
- les oxydes de titane enrobés de silice (SPHERITITAN AB proposé par la société CATALYSTS & CHEMICALS),
- les oxydes de titane enrobés de teflon (CS-13997 TEFLON COATED TITANIUM DIOXIDE proposé par la société CLARK COLORS),
- les oxydes de titane enrobés de polyester (EXPERIMENTAL DESOTO BEADS proposé par la société DESOTO),
- les oxydes de titane enrobés de chitosane (CT-2 TITANIUM DIOXIDE MT-500SA proposé par la société DAINIHON KASEI),
- les oxydes de titane enrobés de N-lauryl-L-lysine (LL-5 TITANIUM DIOXIDE A 100 ou LL-3 TITANIUM DIOXIDE MT-100SA, ou ou LL-5 TITANIUM DIOXIDE MT-500SA proposés par la société DAINIHON KASEI).

Parmi les mica titanes utilisables dans les compositions selon la présente demande, on compte les produits suivants :

- FLONAC FS 20 C, FLONAC ME 10 C, FLONAC MG 10 C, FLONAC MI 10 C, FLONAC ML 10 C, FLONAC MS 10 C proposés par la société ECKART,
- TIMICA IRIDESCENT RED, ou MATTINA GREEN proposés par la société ENGELHARD,

- TIMIRON GREEN MP-165 (17212) ou TIMIRON STARLUSTER MP-115 (17200) ou TIMIRON SUPER SPARKLE MP-148 (17297) proposés par la société MERCK.

5 A titre de micas utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer de manière non limitative le COSMETIC MICA 280 BC de WHITTAKER CLARK D et le MEARLMICA MMSV de ENGELHARD.

10 Le ou les agents nacrants ou opacifiants utilisables au sens de la présente demande représentent de 0,05 à 10% et de préférence de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un premier mode préféré, la composition selon la présente invention contient en outre au moins un polymère cationique.

15 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

20 Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

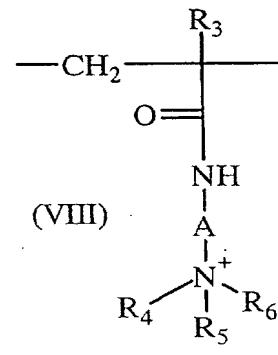
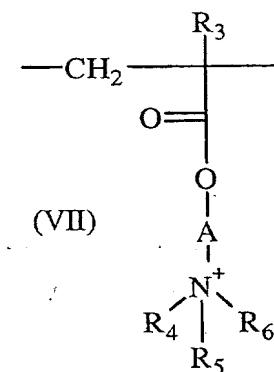
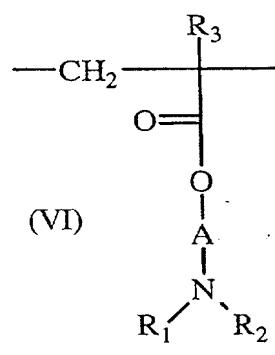
25 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

30 Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5.10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3.10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

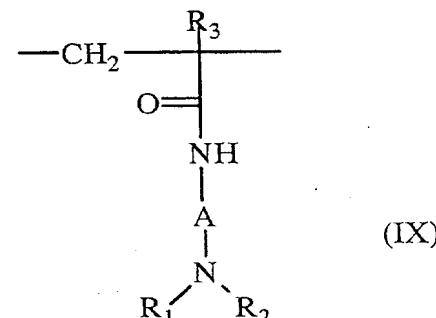
5 Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (VI), (VII), (VIII) ou (IX) suivantes:



X

X



dans lesquelles:

R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub> ;

A représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou 5 un groupe hydroxyalkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

10 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

15 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le 20 vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

25 - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,

5 - les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

10 - les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,

15 - les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl dimethylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,

- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des 20 groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium 25 quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les 30 copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses

comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

5 Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

10 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

15 De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

20 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

25 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un

oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilis<sup>5</sup>é dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

10 (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diaco<sup>15</sup>ylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

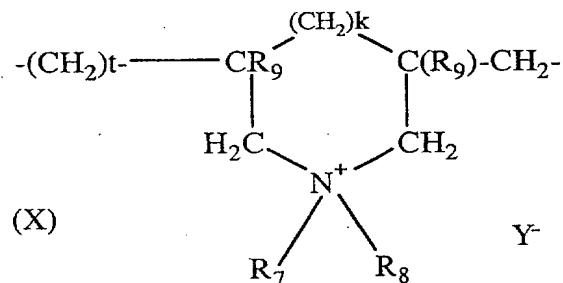
20 Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

25 (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris

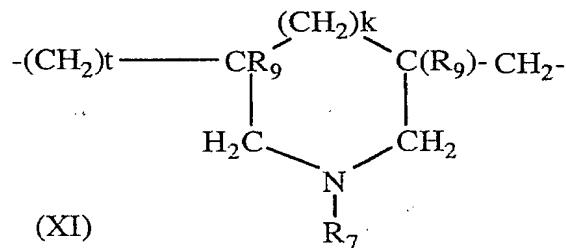
entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous 5 la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères 10 comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (X) ou (XI) :



15

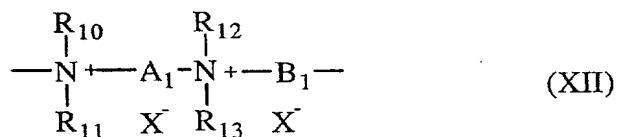


formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + 20 t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un

groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

15 Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

20 (10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (XII) dans laquelle :

25 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-

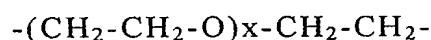
C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH- R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

5 A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium 10 quaternaire, uréido, amide ou ester, et

10 X- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

15 A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre, si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel D désigne :

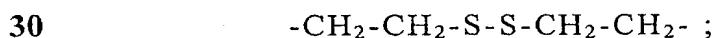
20 a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

25 b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



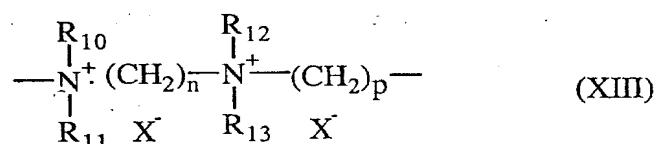
d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .

De préférence, X- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 5 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (XIII) suivante:

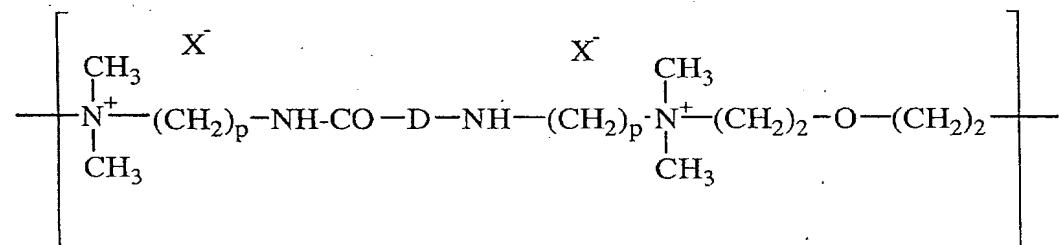


10

dans laquelle  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

15

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (XIV) :



20

(XIV)

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(CH_2)_r-CO-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X- est un anion ;

5 De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

10 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

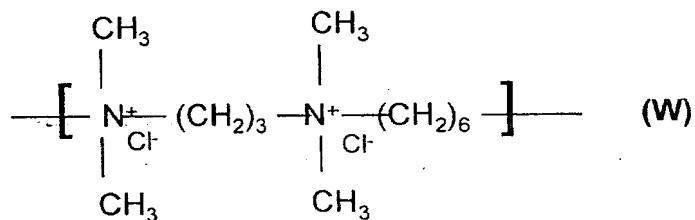
15 (13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

20 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de " SALCARE® SC 92 " par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées.

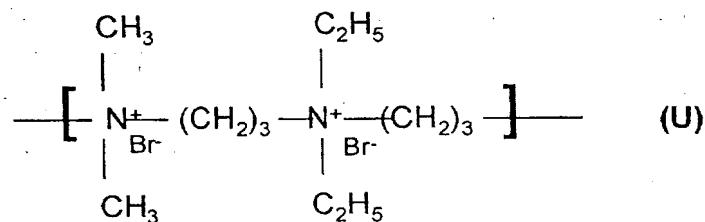
sous les noms de " SALCARE® SC 95 " et " SALCARE® SC 96 " par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des 5 polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les 10 polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



15 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;



20 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

Selon un deuxième mode préféré, la composition selon la présente invention contient en outre au moins un polymère épaississant encore appelé "agents d'ajustement de la rhéologie".

Les agents d'ajustement de la rhéologie peuvent être choisis 5 parmi les amides d'acides gras (diéthanol- ou monoéthanol-amide de coprah, monoéthanolamide d'acide alkyl éther carboxylique oxyéthyléné), les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose.), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar.), les gommes d'origine microbienne 10 (gomme de xanthane, gomme de scléroglucane.), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs tels que décrits ci-dessous.

Les polymères associatifs utilisables selon l'invention sont des polymères hydrosolubles capables, dans un milieu aqueux, de s'associer 15 réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

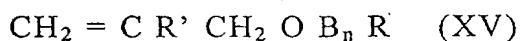
Leur structure chimique comprend des zones hydrophiles, et des zones hydrophobes caractérisées par au moins une chaîne grasse.

Les polymères associatifs utilisables selon l'invention peuvent être de type anionique, cationique, amphotère et de préférence non 20 ionique.

Leur concentration en poids dans la composition colorante peut varier d'environ 0,01 à 10% du poids total de la composition et dans la composition prête à l'emploi (comprenant l'oxydant) d'environ 0,0025 à 25 10% du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids dans la composition colorante et d'environ 0,025 à 10% dans la composition prête à l'emploi.

Parmi les polymères associatifs de type anionique, on peut citer :

-(I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins 30 un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (XV) suivante :



5 dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (XV) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

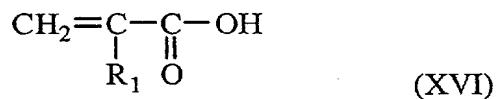
10 Des polymères associatifs anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

15 Parmi ces polymères associatifs anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (XV), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

20 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC80® et SALCARE SC90® qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

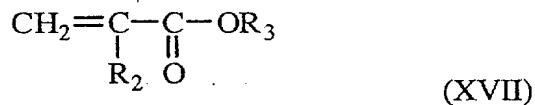
30 - (II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (XVI) suivante :



5

10 dans laquelle,  $\text{R}_1$  désigne H ou  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ , c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ ) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (XVII) suivante



15 dans laquelle,  $\text{R}_2$  désigne H ou  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$  (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou  $\text{CH}_3$  (motifs méthacrylates),  $\text{R}_3$  désignant un radical alkyle en  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ , et de préférence en  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{22}$ .

20 Des esters d'alkyles ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{30}$ ) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

25 Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

(i) essentiellement de l'acide acrylique,

(ii) un ester de formule (XVII) décrite ci-dessus et dans laquelle R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et

5 (iii) un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

10 Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de 15 monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

20 Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

25 -(III) les terpolymères d'anhydride maléique/α-oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/ maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/α-oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMANCE V 1608® par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

-(IV) les terpolymères acryliques comprenant :

(a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β-monoéthylénique,

30 (b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β-monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),

(c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,

5        tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényl benzyl isocyanate d'alcool bénzyle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

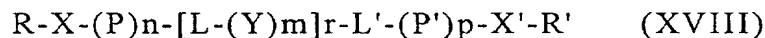
10        -(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

15        Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20        A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

25        Parmi les polymères associatifs de type cationique, on peut citer :

30        -(I) les polyuréthanes associatifs cationiques dont la famille a été décrite par la demanderesse dans la demande de brevet français N° 0009609; elle peut être représentée par la formule générale (XVIII) suivante :



25        dans laquelle :

30        R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

35        X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L" ;

40        L, L' et L", identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

5 r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

10 la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

Dans un mode de réalisation préféré de ces polyuréthanes, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

15 Une famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (XVIII) décrite ci-dessus et dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

20 X, X' représentent chacun un groupe L'',

n et p valent entre 1 et 1000 et

L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (XVIII) ci-dessus dans laquelle :

25 R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L'', n et p valent 0, et L, L', L'', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

30 Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthanes résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type

RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Encore une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans 5 laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire,

10 n et p valent zéro, et

L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

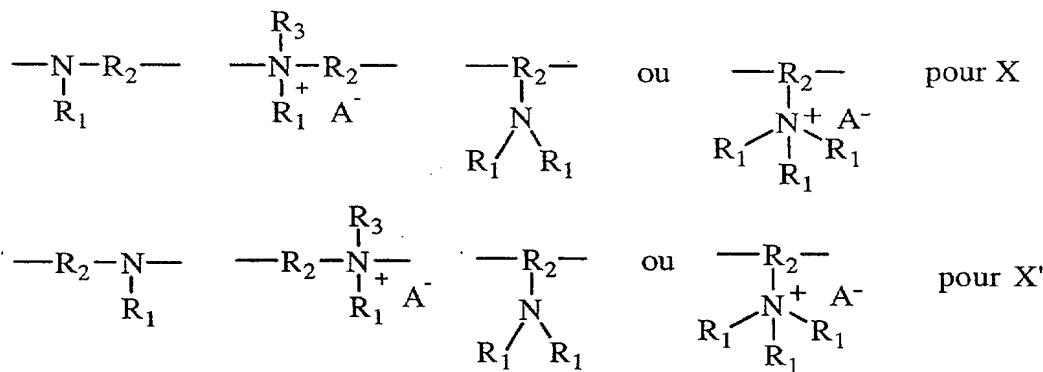
La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre 400 et 500 000, en particulier entre 1000 et 400 000 et idéalement entre 1000 15 et 300 000.

Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 10 20 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un 25 composé monofonctionnel.

A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylque, l'alcool décylique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

30 Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :



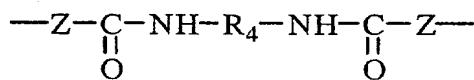
dans lesquelles :

5  $R_2$  représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

10  $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en  $C_1-C_{30}$ , linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

$A^-$  est un contre-ion physiologiquement acceptable.

Les groupements  $L$ ,  $L'$  et  $L''$  représentent un groupe de formule :



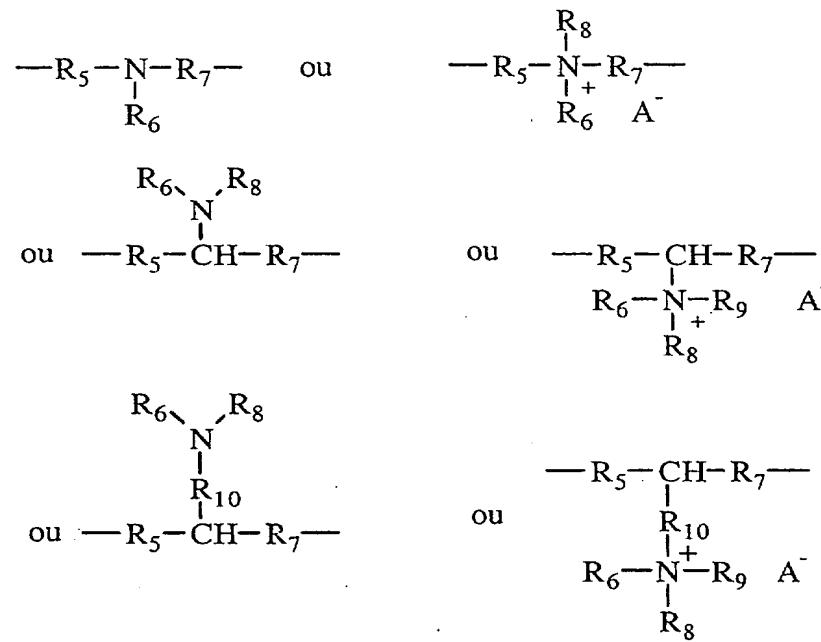
15

dans laquelle :

$Z$  représente  $-O-$ ,  $-S-$  ou  $-NH-$  ; et

20  $R_4$  représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

Les groupements  $P$  et  $P'$ , comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

5  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_7$  ont les mêmes significations que  $\text{R}_2$  défini précédemment;

$\text{R}_6$ ,  $\text{R}_8$  et  $\text{R}_9$  ont les mêmes significations que  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_3$  définis précédemment ;

10  $\text{R}_{10}$  représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P,

et  $\text{A}^-$  est un contre-ion physiologiquement acceptable.

En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.

15 A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile

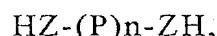
est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (XVIII) utilisables selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de 5 différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" utilisable 10 selon la présente invention englobe ces trois types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (XVIII) est un composé comportant au moins 15 un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut 20 également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible.

Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant 25 une répétition du motif à fonction amine.

Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :



30

ou



dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

A titre d'exemple de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyldiéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyldiéthanolamine.

Le deuxième composé entrant dans la préparation du 5 polyuréthane de formule (XVIII) est un diisocyanate correspondant à la formule :



dans laquelle  $\text{R}_4$  est défini plus haut.

10 A titre d'exemple, on peut citer le méthylènediphényl-diisocyanate, le méthylènecyclohexanediisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluènediisocyanate, le naphtalènediisocyanate, le butanediisocyanate, l'hexanediisocyanate.

15 Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (XVIII) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (XVIII).

20 Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarylque, l'alcool dodécylique, l'alcool décylique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné alpha-hydroxyle.

25 Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (XVIII) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type  $\text{RQ}$  ou  $\text{R}'\text{Q}$ , dans lequel  $\text{R}$  et  $\text{R}'$  sont tels que définis plus haut et  $\text{Q}$  désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé

peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

5 Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

10 A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

15 Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

20 Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (XVIII) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

25 Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.

-(II) les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés non cycliques.

25 Les dérivés de cellulose quaternisée sont en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

30 - les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.

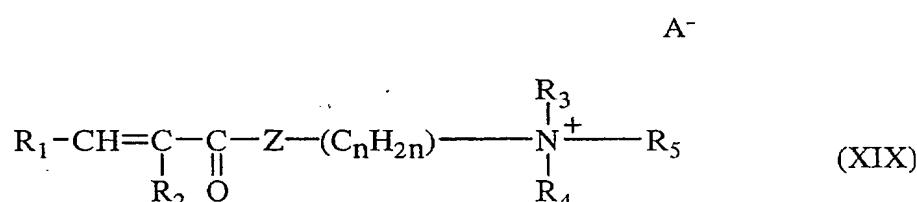
5 On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses  
quaternisées à chaînes grasses en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, les produits QUATRISOFT LM  
200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-  
18B® (alkyle en C<sub>12</sub>) et QUATRISOFT LM-X 529-8® (alkyle en C<sub>18</sub>)  
commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACE  
10 QM®, CRODACEL QL® (alkyle en C<sub>12</sub>) et CRODACEL QS® (alkyle en  
C<sub>18</sub>) commercialisés par la société CRODA.

## Polymères associatifs amphotères

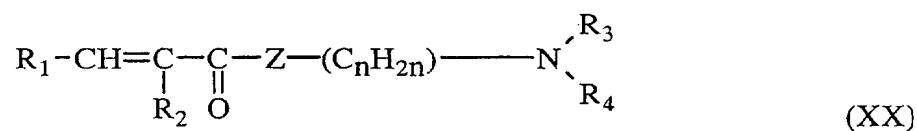
Les polymères associatifs amphotères sont choisis de préférence parmi ceux comportant au moins un motif cationique non cyclique. Plus particulièrement encore, on préfère ceux préparés à partir ou comprenant 1 à 20 moles% de monomère comportant une chaîne grasse, et de préférence 1,5 à 15 moles% et plus particulièrement encore 1,5 à 6 moles%, par rapport au nombre total de moles de monomères.

Les polymères associatifs amphotères préférés selon l'invention comprennent, ou sont préparés en copolymérisant :

1) au moins un monomère de formule (XIX) ou (XX) :



25



dans lesquelles,  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

5 Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,

n est un nombre entier de 2 à 5,

$A^-$  est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure;

2) au moins un monomère de formule (XXI)



10

dans laquelle,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

et

3) au moins un monomère de formule (XXII) :



15

dans laquelle  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et  $R_8$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

20

l'un au moins des monomères de formule (XIX), (XX) ou (XXII) comportant au moins une chaîne grasse.

Les monomères de formule (XIX) et (XX) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

25

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,

- le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,

- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,

- le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropylacrylamide,

30 ces monomères étant éventuellement quaternisés, par exemple par un halogénure d'alkyle en  $C_1-C_4$  ou un sulfate de dialkyle en  $C_1-C_4$ .

Plus particulièrement, le monomère de formule (XIX) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

Les monomères de formule (XXI) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (XXI) est l'acide acrylique.

Les monomères de formule (XXII) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par des acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> et plus particulièrement en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

Les monomères constituant les polymères amphotères à chaîne grasse de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés.

Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques est de préférence égal à environ 1.

Les polymères associatifs amphotères selon l'invention comprennent de préférence de 1 à 10 % moles du monomère comportant une chaîne grasse (monomère de formule (XIX), (XX) ou (XXII)), et de préférence de 1,5 à 6% moles.

Les poids moléculaires moyens en poids des polymères associatifs amphotères selon l'invention peuvent varier de 500 à 20 50.000.000 et sont de préférence compris entre 10.000 et 5 000 000.

Les polymères associatifs amphotères selon l'invention peuvent également contenir d'autres monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Des polymères associatifs amphotères selon l'invention sont par exemple décrits et préparés dans la demande de brevet WO9844012.

Parmi les polymères associatifs amphotères selon l'invention, on préfère les terpolymères acide acrylique/chlorure de (méth)acrylamidopropyl triméthyl ammonium/ méthacrylate de stéaryle.

Les polymères associatifs de type non ionique utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi :

-(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

5 - les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alkyles en C<sub>16</sub>) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100® vendu par la société BEROL NOBEL,

10 - celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500® (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

15 - (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22® (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18® (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1® (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHONE POULENC.

- (3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse dont on peut citer à titre d'exemple :

20 - les produits ANTARON V216® ou GANEX V216® (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220® ou GANEX V220® (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

25 - (4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208®.

30 - (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

- (6) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des

enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

5 - (7) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX® proposés par la société SUD-CHEMIE.

10 De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

15 Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent également être également en greffons ou en étoile.

20 Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthanne entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

25 Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

30 A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205® à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates® 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184®.

On peut également citer le produit ELFACOS T210® à chaîne alkyle en C<sub>12-14</sub> et le produit ELFACOS T212® à chaîne alkyle en C<sub>18</sub> de chez AKZO.

Le produit DW 1206B® de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C<sub>20</sub> et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate® 255, le Rhéolate® 278 et le Rhéolate® 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

10 Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

15 Plus particulièrement encore on préfère utiliser un polyéther polyuréthane susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylèneglycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou de l'alcool décylique et (iii) au moins un diisocyanate.

20 De tels polyéther polyuréthanes sont vendus notamment par la société ROHM & HAAS sous les appellations Aculyn 46® et Aculyn 44® [l'ACULYN 46® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde 25 d'éthylène, d'alcool décylique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

Selon un troisième mode préféré, la composition selon la présente invention contient en outre au moins un tensioactif.

30 Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer

notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, 5 alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éthersulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfoacétates ; les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) 10 sarcosinates et les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous 15 ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah 20 ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido 25 éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-

diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucre, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ( $C_{10}$  -  $C_{14}$ ) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

15 (iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwittérionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) amidoalkyl ( $C_1$ - $C_6$ ) bétaines ou les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) amidoalkyl ( $C_1$ - $C_6$ ) sulfobétaines.

20 Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinate et 25 Amphocarboxypropionate de structures respectives :



30 dans laquelle :  $R_2$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_2$ -COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou

undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle ;

et

$R_2'$ -CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(B)(C)

5 dans laquelle :

$B$  représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O $X'$ ,  $C$  représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', avec  $z = 1$  ou 2,

$X'$  désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

10  $Y'$  désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H

$R_2'$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_9$ -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  ou  $C_{13}$ , un radical alkyle en  $C_{17}$  et sa forme iso, un radical  $C_{17}$  insaturé.

15 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylampho-20 dipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

25 (iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture d'oxydation autres que les paraphénylénediamines de formule I. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les phénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques autres que les paraphénylénediamines hétérocycliques utiles selon l'invention et leurs sels d'addition.

Parmi les paraphénylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylénediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylénediamine, le 2-

β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines citées ci-dessus, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl 5 paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 10 paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 15 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino 20 phén oxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition.

5 D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;

10 ainsi que leurs sels d'addition.

15 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

20 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 5 pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition.

La ou les bases d'oxydation additionnelles présentes dans la composition de l'invention sont en général présentes en quantité comprise allant de 0,001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 %.

La composition selon l'invention contient de préférence un ou plusieurs coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylénediamines, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-

diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

10 Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont généralement présents en quantité comprise allant de 0,001 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 6 %.

15 D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

20 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs 25 aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

Parmi les colorants directs benzéniques utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les composés suivants :

- 30
- 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
  - 1-amino-2 nitro-4- $\beta$ - hydroxyéthylaminobenzène
  - 1-amino-2 nitro-4-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
  - 1,4-Bis( $\beta$  -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène

- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-benzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)( $\beta$ -hydroxyéthyl)-
- 5 aminobenzène
  - 1-amino-3-méthyl-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
  - 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
  - 1,2-Diamino-4-nitrobenzène
  - 1-amino-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 10 - 1,2-Bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
  - 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 15 - 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
  - 1- $\beta$ -hydroxyéthyoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
  - 1-Méthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
  - 1- $\beta$ -hydroxyéthyoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
  - 1- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 20 - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène
  - 1- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
  - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
  - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
  - 1- $\beta$ -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 25 - 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
  - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
  - 1-Hydroxy-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.
- 30 Parmi les colorants directs azoïques utilisables selon l'invention on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

Parmi ces composés on peut tout particulièrement citer les colorants suivants :

- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium,

5 - chlorure de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium,

- méthylsulfate de 1-méthyl-4-[méthylphénylhydrazono)méthyl]-pyridinium.

10 On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3e édition :

-Disperse Red 17

-Acid Yellow 9

-Acid Black 1

15 -Basic Red 22

-Basic Red 76

-Basic Yellow 57

-Basic Brown 16

-Acid Yellow 36

20 -Acid Orange 7

-Acid Red 33

-Acid Red 35

-Basic Brown 17

-Acid Yellow 23

25 -Acid Orange 24

-Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

30 Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants :

-Disperse Red 15

-Solvent Violet 13

-Acid Violet 43

- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- Disperse Violet 8
- 5 -Disperse Blue 3
- Disperse Red 11
- Acid Blue 62
- Disperse Blue 7
- Basic Blue 22
- 10 -Disperse Violet 15
- Basic Blue 99
- ainsi que les composés suivants :
  - 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
  - 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
- 15 -1-Aminopropylaminoanthraquinone
- 5-β-hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone
- 2-Aminoéthylaminoanthraquinone
- 1,4-Bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone.
- Parmi les colorants aziniques on peut citer les composés suivants :
  - Basic Blue 17
  - Basic Red 2.
- Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :
  - Basic Green 1
  - Acid blue 9
  - Basic Violet 3
  - Basic Violet 14
  - Basic Blue 7
- 25 -Acid Violet 49
- Basic Blue 26
- Acid Blue 7
- Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :
  -
- 30 -

- 2-β-hydroxyéthlyamino-5-[bis-(β-4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
  - 2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone
- 5 - 3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine
- 3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- 3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- 10

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

15 Le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

20 La composition selon l'invention peut également contenir au moins un solvant hydroxylé, tels que notamment l'éthanol, le propylèneglycol, le glycérol, les monoéthers de polyols, l'alcool benzylique.

25 Elle peut aussi contenir un solvant non hydroxylé.

Les solvants hydroxylés et les solvants non hydroxylés sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

30 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des

agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs.

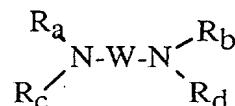
5 Les adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

10 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

15 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

20 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XXIII) suivante :



(XXIII)

30 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; Ra, Rb, Rc

et Rd, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, 5 de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, et qu'on révèle la couleur à l'aide d'un agent 10 oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

15 Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est 20 ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

25 Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 30 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme une composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

A partir de ce dispositif, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale conforme à l'invention avec un agent oxydant tel que défini précédemment, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLES DE COMPOSITION SELON L'INVENTION

Exemple 1 :**Composition colorante :** (exprimée en grammes)

Mélange d'alcools linéaires en C <sub>18</sub> à C <sub>24</sub> (NAFOL 20-22 de SASOL)	3
Mélange d'alcools linéaires en C <sub>18</sub> à C <sub>24</sub> oxyéthylénés 30 OE (MARLIPAL 2022/300 de SASOL)	1
Alcool stéarylque oxyéthyléné (2 OE)	4,5
Alcool stéarylque oxyéthyléné (21 OE)	1,75
Acide oléique	2,6
Acide polyacrylique réticulé (Carbopol 980 de GOODRICH)	0,6
Aculyn 44 vendu par ROHM & HAAS	4 MA
Micatitane : FLONAC FS20C de la société ECKART	0,25
Monoisopropanolamine d'acides de coprah	3
Polymère cationique à motifs récurrents W	4MA
Propyléne glycol	6
Métasulfite de sodium	0,71
EDTA (Acide éthylènediamine tétra-acétique)	0,2
Ter-butyl hydroquinone	0,3
3-[1-(4'-aminophényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium, chlorure	0,8
5N(β-hydroxyéthyl amino-2-méthyl phénol	0,4
monoéthanolamine	1
Parfum	qs
Ammoniaque (à 20,5% en ammoniac)	11
Eau déminéralisée	qsp
	100

5

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition avec une fois et demi son poids de lait oxydant à 6% de peroxyde d'hydrogène. On applique pendant 30 minutes le mélange obtenu sur des cheveux gris à 90% de blancs. On obtient sur ces cheveux après rinçage, shampooing et séchage une coloration violine.

10

**Exemple 2 :****Composition colorante : (exprimée en grammes)**

Mélange d'alcools linéaires en C <sub>18</sub> à C <sub>24</sub> (NAFOL 20-22 de SASOL)	3
Mélange d'alcools linéaires en C <sub>18</sub> à C <sub>24</sub> oxyéthylénés 30 OE (MARLIPAL 2022/300 de SASOL)	1
Alcool stéarylque oxyéthyléné (2 OE)	4,5
Alcool stéarylque oxyéthyléné (21 OE)	1,75
Acide oléique	2,6
Acide polyacrylique réticulé (Carbopol 980 de GOODRICH)	0,6
Aculyn 44 vendu par ROHM & HAAS	4 MA
Oxyde de titane : oxyde de titane non traité enrobé de polyméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale Cosmetic White SA-C47-051-10 par la société MYOSHI	0,3
Monoisopropanolamine d'acides de coprah	3
Polymère cationique à motifs récurrents W	4MA
Hexyléne glycol	6
Métaulfite de sodium	0,71
EDTA (Acide éthylènediamine tétra-acétique)	0,2
Ter-butyl hydroquinone	0,3
[1-(4-aminophényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylammonium, chlorure	1,0
2-méthyl 5amino phénol	0,5
monoéthanolamine	1
Parfum	qs
Ammoniaque (à 20,5% en ammoniac)	11
Eau déminéralisée qsp	100

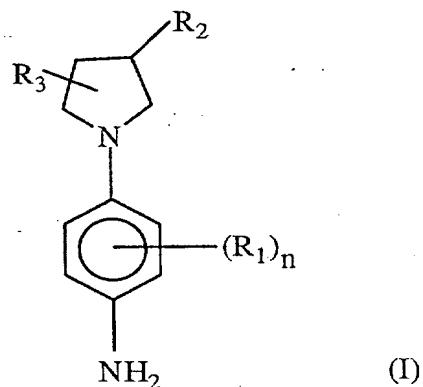
5

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition avec une fois et demi son poids de lait oxydant à 6% de peroxyde d'hydrogène. On applique pendant 30 minutes le mélange obtenu sur des cheveux gris à 90% de blancs. On obtient sur ces cheveux après rinçage, shampooing et séchage une coloration violine rouge.

## REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu de teinture approprié au moins 5 une paraphénylénediamine tertiaire cationique contenant un noyau pyrrolidinique et au moins un agent nacrant ou opacifiant choisi parmi les oxydes de titane enrobés ou non enrobés, les mica titanés et les micas.

10 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la paraphénylène tertiaire cationique correspond à la formule I



dans laquelle

- n varie de 0 à 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R<sub>1</sub> peuvent être identiques ou différents,
- R<sub>1</sub> représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, la chaîne pouvant contenir un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre ou un groupement SO<sub>2</sub>, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxy ou amino ; un radical onium Z, le radical R<sub>1</sub> 15 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ,
- R<sub>2</sub> représente un radical onium Z ou un radical -X-C=NR<sub>8</sub>-NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub> dans lequel X représente un atome d'oxygène ou un radical -NR<sub>11</sub> et

$R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$  représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ ,  
 $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou un radical hydroxy.

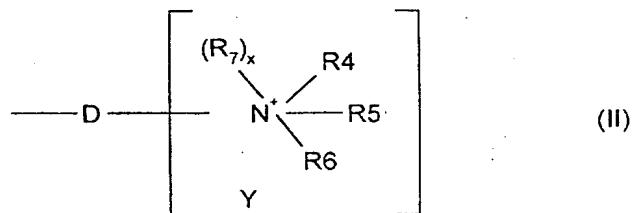
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la  
5 paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que  $n$  est égal à 0.

4. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que  $n$  est égal à 1 et  $R_1$  est choisi dans le groupe formé par un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée à  $C_1-C_6$ , aliphatique ou alicyclique, saturée ou  
10 insaturée ; un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement  $SO_2$ , le radical  $R_1$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitrozo.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que  $R_1$  est choisi parmi le chlore, le brome, les radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ , hydroxyalkyles en  $C_1-C_4$ , aminoalkyles en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ .

6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que  $R_1$  est choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que  $R_2$  25 représente le radical onium Z correspondant à la formule (II)



dans laquelle

• D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_{14}$ , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes 30 choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée

par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou amino, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;

• R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, pris séparément, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; ou

• R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, le cycle cationique pouvant être substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, un radical thio (-SH), un radical thioalkyle (-R-SH) en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino mono ou disubstitué par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ;

• R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- x est 0 ou 1,

- lorsque x = 0, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R<sub>4</sub> à R<sub>6</sub>,

5 - lorsque x = 1, alors deux des radicaux R<sub>4</sub> à R<sub>6</sub> forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 4, 5, 6 ou 7 chaînons et D est lié à un atome de carbone du cycle saturé ;

- Y est un contre ion.

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle la paraphénylénediamine tertiaire cationique est telle que R<sub>2</sub> correspond à la formule II dans laquelle x est égal à 0 et R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> séparément sont choisis de préférence parmi un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alcooxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, 15 un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou R<sub>4</sub> avec R<sub>5</sub> forment ensemble un cycle azétidine, un cycle pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R<sub>6</sub> étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle mono ou 20 disubstitué par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

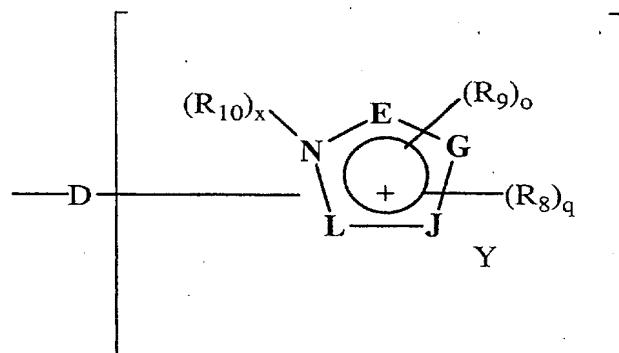
25 9. Composition selon la revendication 7, dans laquelle la paraphénylénediamine tertiaire cationique est telle que R<sub>2</sub> correspond à la formule II dans laquelle x est égal à 1 et R<sub>7</sub> est choisi parmi un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical 30 aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-

C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sub>4</sub> avec R<sub>5</sub> ensemble forment un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R<sub>6</sub> étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que D est une simple liaison ou une chaîne alkylène pouvant être substituée.

15. Composition selon l'une des revendications 7 à 9, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que R<sub>2</sub> est un radical trialkylammonium.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que R<sub>2</sub> 20 représente le radical onium Z correspondant à la formule III

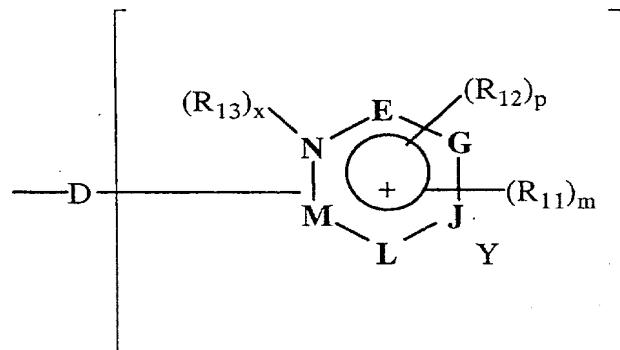


(III)

25 dans laquelle

- D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou amino, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone;
- 5           • les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrrolique, pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- 10           • q est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus ;
- o est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclus ;
- q+o est un nombre entier compris entre 0 et 4 ;
- les radicaux R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; étant entendu que les radicaux R<sub>8</sub> sont portés par un atome de carbone,
- 15           • les radicaux R<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle ; étant entendu que les radicaux R<sub>9</sub> sont portés par un azote,
- 20           • R<sub>10</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dont l'amine est substituée par un radical
- 25
- 30

- alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonamidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- 10           • x est 0 ou 1  
           - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,  
           - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,  
           • Y est un contre-ion.
- 15           13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique.
14. Composition selon la revendication 12 ou 13, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que x est égal à 0, D est une simple liaison ou une chaîne alkylène pouvant être substituée.
- 20           15. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle la paraphénylènediamine tertiaire cationique est telle que R<sub>2</sub> représente un radical onium Z correspondant à la formule IV



dans laquelle :

- D est une simple liaison ou une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou amino, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone;
- les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques ;
  - p est un nombre entier compris entre 0 et 3 inclus ;
  - m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclus ;
  - p+m est un nombre entier compris entre 0 et 5 ;
  - les radicaux R<sub>11</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical amido, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical thio, un radical thioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio, un radical amino, un radical amino substitué par un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle, amido ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; étant entendu que les radicaux R<sub>11</sub> sont portés par un atome de carbone,
  - les radicaux R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silanealkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical carbamylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical benzyle ; étant entendu que les radicaux R<sub>12</sub> sont portés par un azote,

•  $R_{13}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1-C_6$  dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxyalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfinylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonamidoalkyle en  $C_1-C_6$  ;

- $x$  est 0 ou 1
- 15      - lorsque  $x = 0$ , le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque  $x = 1$ , le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
- Y représente un contre ion.

16. Composition selon la revendication 15, dans laquelle les sommets E, G, J, L et M forment avec l'azote du cycle un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques et pyrimidiniques.

17. Composition selon l'une des revendications 15 à 16, dans laquelle la paraphénylénediamine tertiaire cationique est telle que  $x$  est égal à 0 et  $R_{11}$  est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en  $C_1-C_6$ , un radical amido, un radical alkylcarbonyle en  $C_1-C_6$ , un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl( $C_1-C_6$ ), alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1-C_6$ )sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ou un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  et  $R_{12}$  est choisi parmi un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , un radical trialkyl( $C_1-C_6$ )silanealkyle en

$C_1$ - $C_6$ , un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical carbamylalkyle  $C_1$ - $C_6$ .

18. Composition selon l'une des revendications 15 à 17, dans laquelle la paraphénylénediamine tertiaire cationique est telle que  $x$  est égal à 1 et  $R_{13}$  est choisi parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$  ; un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$  dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, un radical amido ou un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle ; un radical carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ; un radical N-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbamylalkyle en  $C_1$ - $C_6$  ;  $R_{11}$  est choisi parmi un radical hydroxyle, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_6$ , un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical amido, un radical alkylcarbonyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par un radical alkyl( $C_1$ - $C_6$ ), alkyl( $C_1$ - $C_6$ )carbonyle, amido ou alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonyle ; et  $R_{12}$  est choisi parmi un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ , un radical trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silanealkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical alcoxy( $C_1$ - $C_6$ )alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un radical carbamylalkyle  $C_1$ - $C_6$ .

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, dans laquelle la paraphénylénediamine tertiaire cationique est telle que  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  sont des radicaux alkyles pouvant être substitués.

20. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle la paraphénylénediamine tertiaire cationique est telle que le radical  $R_2$  est radical de formule  $-XP(O)(O-)OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$  où  $X$  représente un atome d'oxygène ou un radical  $-NR_{14}$ ,  $R_{14}$  représentant un hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical hydroxyalkyle.

21. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle la paraphénylénediamine tertiaire cationique est un radical guanidine de formule  $-X-C=NR_{15}-NR_{16}R_{17}$ ,  $X$  représente un atome



d'oxygène ou un radical  $-NR_{18}, R_{15}, R_{16}, R_{17}$  et  $R_{18}$  représentant un hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical hydroxyalkyle.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la paraphénylène tertiaire cationique est choisie dans le groupe formé par les

[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure,

[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradécyl-ammonium; bromure

10 N'-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-diméthyl-guanidine

N-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine

3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-i um; chlorure

15 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium; chlorure

[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-triméthylsilyl-propyl)-ammonium ; chlorure

20 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(-triméthylammonium-hexyl)-diméthyl-ammonium; dichlorure

[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-oxophosphorylcholine

{2-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-triméthyl-ammonium; chlorure

25 1-{2-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure

3-{3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yloxy]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-i um ; chlorure

1-{2-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-1-méthyl-piperidinium; chlorure

30 3-{3-[1-(5-triméthylsilyl-ethyl-4-Amino-3-triméthylsilyl-ethyl-phényl)-pyrrolidin-3-yloxy]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-i um ; chlorure

[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure

- [1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradecyl-ammonium; chlorure
- N'-[1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-diméthyl-guanidine
- 5 N-[1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine
- 3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure
- [1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium chlorure
- 10 [1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-triméthylsilyl-propyl ammonium ; chlorure
- [1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-(-triméthylammonium-hexyl)-diméthyl-ammonium dichlorure
- [1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-
- 15 oxophosphorylcholine
- {2-[1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
- 1-{2-[1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-1-méthyl-pyrrolidinium ; chlorure
- 20 3-{3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yloxy]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure
- 1-{2-[1-(4-Amino-3-méthyl-phénol)-pyrrolidin-3-yloxy]-ethyl}-1-méthyl-piperidinium; chlorure
- [1-(4-Amino-3-triméthylsilyl-ethyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-
- 25 triméthyl-ammonium; chlorure
- 3-[1-(4-Amino-3-triméthylsilyl-ethyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure
- 3-{3-[1-(4-Amino-3-triméthylsilyl-ethyl-phénol)-pyrrolidin-3-yloxy]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure
- 30 [1-(5-triméthylsilyl-ethyl-4-Amino-3-triméthylsilyl-ethyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure
- 3-[1-(5-triméthylsilyl-ethyl-4-Amino-3-triméthylsilyl-ethyl-phénol)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure

- 1'-(4-Amino-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-i um;  
chlorure
- 1'-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-  
ium; chlorure
- 5: 3-{{1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-ylcarbamoyl]-méthyl}-1-  
méthyl-3H-imidazol-1-i um ; chlorure
- 3-{{1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-ylcarbamoyl]-  
méthyl}-1-méthyl-3H- imidazol-1-i um ; chlorure
- 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-triméthylsilanyl-  
10 propyl)-3H-imidazol-1-i um ; chlorure
- 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-triméthylsilanyl-  
propyl)-3H-imidazol-1-i um ; chlorure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthyl-  
ammonium ; chlorure
- 15 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthyl-  
ammonium; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
ammonium ; iodure,
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
20 ammonium ; bromure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
ammonium ; méthosulfate
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-butyldiméthyl-  
ammonium; iodure
- 25 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-pentyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexyldiméthyl-  
ammonium; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-heptyldiméthyl-  
30 ammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-octyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-décyldiméthyl-  
ammonium ; iodure

- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexadécyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthylammonium ; chlorure
- 5 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthylammonium ; iodure.
23. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la paraphénylène tertiaire cationique est choisie dans le groupe formé par [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure ;
- 10 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradécylammonium; bromure ;
- N'-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-diméthylguanidine
- 15 N-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine
- 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure ;
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium; chlorure
- 20 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-triméthylsilanyl-propyl)-ammonium ; chlorure ;
- [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylammonium; chlorure
- 25 [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradecyl-ammonium; chlorure
- N'-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-diméthyl-guanidine
- N-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine
- 30 3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure
- [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium chlorure
- [1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-triméthylsilanyl-propyl ammonium ; chlorure



- 1'-(4-Amino-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-i um;  
chlorure
- 1'-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-  
ium; chlorure
- 5 3- {[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-ylcarbamoyl]-méthyl}-1-  
méthyl-3H-imidazol-1-i um ; chlorure
- 3- {[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-ylcarbamoyl]-  
méthyl}-1-méthyl-3H- imidazol-1-i um ; chlorure
- 10 3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-triméthylsilanyl-  
propyl)-3H-imidazol-1-i um ; chlorure
- 3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-  
triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-i um ; chlorure
- 15 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthyl-  
ammonium ; chlorure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
ammonium ; iodure,
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
ammonium ; bromure
- 20 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthyl-  
ammonium ; méthosulfate
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-butyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- 25 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-pentyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-heptyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- 30 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-octyldiméthyl-  
ammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-décyldiméthyl-  
ammonium ; iodure

[1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexadécyldiméthyl-ammonium ; iodure

[1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthyl-ammonium ; chlorure

5 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthyl-ammonium ; iodure.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la paraphénylène tertiaire cationique est choisie dans le groupe formé par [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure

10 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-tetradécyldiméthyl-ammonium; bromure

N'-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-N,N-diméthyl-guanidine

15 N-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-guanidine

3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iun; chlorure

[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium; chlorure

20 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-diméthyl-(3-triméthylsilanyl-propyl)-ammonium ; chlorure

[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(-triméthylammonium-hexyl)-diméthyl-ammonium; dichlorure

25 1'-(4-Amino-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidiny1-1-iun; chlorure

3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-iun ; chlorure

3-[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-iun ; chlorure

30 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthyl-ammonium ; chlorure

[1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-éthyldiméthyl-ammonium ; iodure

- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthylammonium ; iodure,
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthylammonium ; bromure
- 5 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-propyldiméthylammonium ; méthosulfate
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-butyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-pentyldiméthylammonium ; iodure
- 10 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-heptyldiméthylammonium ; iodure
- 15 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-octyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-décyldiméthylammonium ; iodure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hexadécyldiméthylammonium ; iodure
- 20 [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthylammonium ; chlorure
- [1-(4-amino-phényl)-pyrrolidine-3-yl]-hydroxyéthyldiméthylammonium ; iodure.
- 25 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la paraphénylène tertiaire cationique est choisie dans le groupe formé par les
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium;  
chlorure

3-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure

[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-ethyl)-diméthyl-ammonium; chlorure

5 1'-(4-Amino-phényl)-1-méthyl-[1,3']bipyrrolidinyl-1-ium; chlorure.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la paraphénylène tertiaire cationique est choisie dans le groupe formé par les

10 [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthyl-ammonium; chlorure, et [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium; chlorure.

15 27. Composition selon l'une des revendications 1 à 26 telle que l'agent nacrant ou opacifiant est un oxyde de titane non enrobé en poudre.

20 28. Composition selon la revendication 27, telle que l'agent nacrant ou opacifiant est un oxyde de titane non enrobé en dispersion aqueuse à 10%, 20% ou 30% en poids d'oxyde de titane par rapport au poids total de la dispersion aqueuse et de granulométrie égale à 15, 20 ou 60 nanomètres.

25 29. Composition selon l'une des revendications 1 à 26, telle que l'agent nacrant ou opacifiant est un oxyde de titane enrobé d'un matériau choisi parmi les polydiméthylsiloxane, polyméthylhydrogénosiloxane, perfluoro polyméthylisopropyléther, silice, téflon, polyester, chitosane, N-lauryl-L-lysine.

30 30. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'oxyde de titane présente une granulométrie comprise entre 2 et 500 nanomètres, de préférence entre 2 et 300 nanomètres et de manière encore préférée entre 2 et 50 nanomètres.

31. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la ou les paraphénylénediamines tertiaires cationiques à noyau pyrrolidinique représentent de 0,001 à 10% et de préférence de 0,005 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

32. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le ou les agents nacrants ou opacifiants représentent de 0,05 à 2% et de préférence de 0,1 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 33. Composition selon l'une des revendications précédentes telle qu'elle contient en outre au moins un polymère cationique.

34. Composition selon l'une des revendications précédentes telle qu'elle contient en outre au moins un polymère épaississant.

10 35. Composition selon l'une des revendications précédentes telle qu'elle contient en outre au moins un tensioactif choisi dans le groupe formé par les tensioactifs anioniques, les tensioactifs amphotères ou zwittérioniques, les tensioactifs non ioniques et les tensioactifs cationiques.

15 36. Composition selon l'une des revendications précédentes telle qu'elle comprend au moins une base d'oxydation additionnelle autre que les paraphénylénediamines tertiaires cationiques à noyau pyrrolidinique choisie parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les paraaminophénols, les orthoaminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

20 37. Composition selon la revendication 36, dans laquelle la ou les bases d'oxydation additionnelles sont présentes en une quantité comprise entre 0,001 à 20 % en poids et de préférence entre 0,005 et 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 38. Composition selon l'une des revendications précédentes telle qu'elle comprend en outre au moins un coupleur choisi parmi les métaphénylénediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.

30 39. Composition selon la revendication 38 telle que le coupleur choisi parmi le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyloxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-

diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

40. Composition selon la revendication 38 ou 39, telle que le ou les coupleurs sont présents en une quantité comprise entre 0,001 et 10 20 % de préférence entre 0,005 et 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

41. Composition selon l'une des revendications précédentes telle qu'elle comprend en outre au moins un colorant direct.

42. Composition selon l'une des revendications précédentes 15 telle qu'elle comprend en outre au moins un solvant hydroxylé tel que l'éthanol, le propylène glycol, le glycérol, les mono- éthers de polyols.

43. Composition selon l'une des revendications précédentes telle qu'elle comprend un agent oxydant choisi parmi le peroxyde 20 d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases, et de préférence le peroxyde d'hydrogène.

44. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 25 à 42 en présence d'un agent oxydant.

45. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel le premier compartiment contient une composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques, telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 42 et un deuxième compartiment contient un agent 30 oxydant.



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235\*02

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1... / 1...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA02430/BN/MF	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0215773	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition tinctoriale comprenant une paraphénylenediamine tertiaire cationique et un agent nacrant ou opacifiant particulier, procédés et utilisations			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		COTTERET	
Prénoms		Jean	
Adresse	Rue	13 rue du Pré Rousselin	
	Code postal et ville	78480	VERNEUIL SUR SEINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LAGRANGE	
Prénoms		Alain	
Adresse	Rue	5, Rue de Montry	
	Code postal et ville	77700	COUPVRAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>			
23 Juin 2003  Catherine WATTREMEZ			